

PAT-NO: JP405151981A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 05151981 A
TITLE: SOLID ELECTROLYTE FUEL CELL
PUBN-DATE: June 18, 1993

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

TANIGUCHI, SHUNSUKE
YASUO, KOJI
ISHIDA, NOBORU
AKIYAMA, YUKINORI
MURAKAMI, SHUZO
SAITO, TOSHIHIKO
FURUKAWA, SANEHIRO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

SANYO ELECTRIC CO LTD

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP03310740

APPL-DATE: November 26, 1991

INT-CL (IPC): H01M008/02, H01M004/86 , H01M008/12

ABSTRACT:

PURPOSE: To provide a solid electrolyte type fuel cell, in which the ohm loss is reduced, the reactivity of electrode is enhanced, and a high strength with good durability is furnished.

CONSTITUTION: In a solid electrolyte fuel cell 1 in which an air electrode 34 and a fuel electrode 56 are placed opposedly with a solid electrolyte film 2 interposed, at least either of these electrodes 34, 56 is constructed in a multi-layer structure, and the composition of each electrode is made hybrid

including at least solid electrolyte material as a component forming the solid electrolyte film 2 for an electron conductive material, and the particle sizes of the solid electrolyte material are adjusted so as to vary in steps from minor diameter to major diameter in the direction of going apart from the position near the solid electrolyte film 2.

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio

(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-151981

(43)公開日 平成5年(1993)6月18日

| (51)Int.Cl. ⁵ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|--------------------------|------|---------|---------|--------|
| H 0 1 M | 8/02 | E | 9062-4K | |
| | 4/86 | T | | |
| | 8/12 | 9062-4K | | |

審査請求 未請求 請求項の数1(全 9 頁)

(21)出願番号 特願平3-310740

(22)出願日 平成3年(1991)11月26日

(71)出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目18番地

(72)発明者 谷口 俊輔

守口市京阪本通2丁目18番地 三洋電機株式会社内

(72)発明者 安尾 耕司

守口市京阪本通2丁目18番地 三洋電機株式会社内

(72)発明者 石田 登

守口市京阪本通2丁目18番地 三洋電機株式会社内

(74)代理人 弁理士 中島 司朗

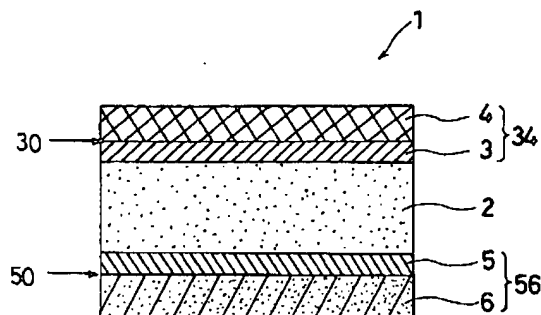
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 固体電解質型燃料電池

(57)【要約】

【目的】 オーム損を小さくすると共に、電極の反応性を向上させ、耐久性に富む高い強度をもった固体電解質型燃料電池を提供することを目的とする。

【構成】 固体電解質膜2を介し、空気極34と燃料極56を対向して配した固体電解質型燃料電池1において、前記空気極34と燃料極56の少なくとも一方の電極構造を多層構造となす一方、各電極34、56の内容組成を電子導電性材料に対し、少なくとも前記固体電解質膜2の形成成分である固体電解質材料を含む混合組成となし、更に、前記固体電解質材料の粒径を、該固体電解質膜2の近傍位置から遠ざかる方向に小径から大径へと段階的に変化するように調整したことを特徴としている。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 固体電解質膜を介し、空気極と燃料極を対向して配した固体電解質型燃料電池において、前記空気極及び燃料極の少なくとも一方の電極構造を多層構造となす一方、各電極の内容組成を、電子導電性材料に対し、少なくとも前記固体電解質膜の形成成分である固体電解質材料を含む混合組成となし、更に、前記固体電解質材料の粒径を、該固体電解質膜の近傍位置から遠ざかる方向に小径から大径へと段階的に変化するように調整したことを特徴とする固体電解質型燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、イオン導電性セラミックスを電解質とする固体電解質型燃料電池に関する。

【0002】

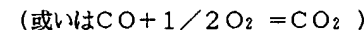
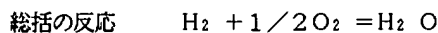
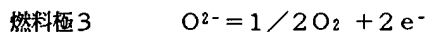
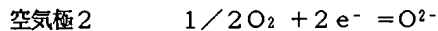
【従来の技術】イオン導電性セラミックスを固体電解質として利用する燃料電池では、電解質損失の問題が完全に解消されると共に、作動温度が約1000℃と高温であるために、その発電効率も従来型燃料電池に比べて高いという利点があり、注目されている。この種の燃料電池として、 $(ZrO_2)_{0.9}(Y_2O_3)_{0.1}(Y_2O_3)$ で安定化された ZrO_2 であって安定化ジルコニアと呼ばれるなどの酸素イオン導電体を用いたもの、或いは $SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-\alpha}$ (α は酸素欠損数)等の水素イオン導電体を用いたものが挙げられる。

【0003】図4は、従来の固体電解質型燃料電池(以下SOFCとする)の単電池の断面構造を示す模式図である。図面からも明らかなように、この単電池11は、固体電解質膜12を挟んで、多孔性の空気極13と同じく多孔性の燃料極14が対向して配された構造となっている。また、空気極13は固体電解質材料120(図中、斜線を施して示す)と、電子導電性材料130の混合組成からなり、燃料極14は同じく固体電解質材料121(同じく、図中、斜線を施して示す)と、電子導電性材料140(図中、斑点を施して示す)の混合組成からなる。

【0004】ここで、燃料極14に対しては燃料ガス(H_2 、 CO 等)が供給され、燃料極14内の気孔15を通過して固体電解質膜12との界面Aの近傍に達する。また、空気極13に対しては空気が供給され、空気極13内の気孔16を通過して固体電解質膜1との界面Bの近傍に達する。そして、この界面B近傍部分にて、空気に含まれている酸素が酸素イオンとなり、更に、この酸素イオンが固体電解質膜12内を拡散移動して、界面A近傍に達する。この時、界面A近傍では、燃料ガスと酸素イオンが反応して反応生成物(H_2O 、 CO_2 等)が生成される。ここで、固体電解質膜12は、酸素イオンを燃料極14まで移動させる媒体となっている

と共に、燃料ガスと空気(酸化剤ガス)とが直接接しないようにするための隔壁にもなっている。

【0005】以上の電極反応を化学反応式で示すと、下記のようになる。



このような電極反応は、燃料と空気が供給される限り半永久的に継続される筈であるが、高温での長期にわたる運転によって、各電極13、14を構成する電子導電性材料130、140が焼結するため、電極内における構成材料間の剥離現象を招くと共に、気孔15、16の減少を招くことにもなりかねない。その結果、電極反応が円滑に進行しなくなってしまうのである。図5は、そのような状態を示すものであり、従来のSOFCを長期運転した後の単電池の断面状態を示す模式図である。

【0006】このように、上記した注目すべき燃料電池技術においても、高温で長期にわたって安定な構成材料を選定することが大変重要になってくる。また、その他にも、ガスシールの方法や、スタックの構成方法(スタックとは、セルにガス分離板等を付設して起電力を取り出せる構造にしたものである)等についても数多くの問題をかかえている。

【0007】次に、燃料極材料としては、一般にNi-ZrO₂混合粉体を使用されている。ここで、Niは電子導電性材料140であり、ZrO₂は固体電解質膜12の形成材料と同じ固体電解質材料121である。ZrO₂粉体を混合する理由については、次のような効果を期待している。即ち、(燃料極14/固体電解質膜12)界面Aにおいては、固体電解質膜12側の界面膜と燃料極14側の界面膜の夫々の熱膨張性が適合されるため、それら相互間の密着性を向上させるという効果がある。

【0008】また、界面A近傍においては、固体電解質膜12側の界面膜とかかるZrO₂粉体とが結合されることから、燃料極14側の界面A近傍内においては、三相界面が増加するという効果がある。更に、燃料極14の内部においては、Niが焼結することによって気孔数が減少するためにおこる三相界面の減少を防止するという効果もある。

【0009】なお、ZrO₂粉体を混合することにより得られる上記効果については、固体電解質膜12と接する界面部分と、固体電解質膜12からやや離れた電極の内部部分とではその効果の程度は異なっている。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】ところが、実際は、燃料極材料であるNi-ZrO₂混合粉体におけるNi及びZrO₂粉体については、夫々が部分的に凝集する傾向にあって、上述したような効果を十分に生じきれな

い。即ち、電極反応を良好に行うためには、固体電解質膜12と両電極13、14の密着性を良好とし、複雑な三相界面を多く形成する必要があるが、その効果としては十分ではない。

【0011】また、電極の構成材料として固体電解質(ZrO_2)を混合したものを使用しているため、隔壁としての固体電解質膜と電極中の固体電解質部分とが合わさった酸素イオン導電部分の距離が長くなり、オーム損が大きくなるという問題が残る。かかるオーム損を小さくするためには、固体電解質膜12の厚みをできるだけ小さくする必要があるのだが、あまりに小さくし過ぎしまうと、ガスリークが生じて電池電圧の低下を招き、更には電池強度を小さくして電池の破壊を招くことにもなってしまう。

【0012】また、空気極13については、その構成材料としてランタン系ペロブスカイト酸化物(例えば $La_{0.9}Sr_{0.1}MnO_3$)が一般的に使用されているが、やはりこの場合においても ZrO_2 を混合することによって生じる効果や問題点については、上述した燃料極14の場合とほぼ同様なことが言える。一方、〔電子導電性粉体-固体電解質粉体〕混合物を電極構成材料として使用する場合には、混合すべき固体電解質粉体が有する粒径の如何についても十分考慮する必要がある。例えば、その平均粒径を一定としたものを使用する場合には、固体電解質粉体個々の粒径の違いによる効果の現れ方にバラツキが生じるため、固体電解質粉体を混合したことにより得られる効果を有効に活用することができなくなってしまう。

【0013】具体的には、粒径の大きい固体電解質粉体を使用した場合には、焼結を防止する効果が大きくなって、電極内部の形状保持にとっては有効となり、その長期安定性を期待することができる反面、固体電解質膜12と近接する部分においては電極との接触性が悪くなってしまう、複雑な三相界面が形成し難く、分極の低減を期待することができなくなってしまうのである。これに対し、粒径の小さい固体電解質粉体を使用した場合には、三相界面が広がることから、分極の低減には効果があるものの、焼結を防止しにくくなってしまうのである。このように、固体電解質粉体の平均粒径を一定にした電極については一長一短があり、低分極で長期安定性を有する電極を形成することについては問題があると言わざるを得ない。

【0014】本発明は、かかる現状を鑑みてなされたものであり、オーム損を小さくすると共に、電極の反応性を向上させ、耐久性に富む高い強度をもった固体電解質型燃料電池を提供することを目的とする。

【0015】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明は、固体電解質膜を介し、空気極と燃料極を対向して配した固体電解質型燃料電池において、前記空

気極及び燃料極の少なくとも一方の電極構造を多層構造となす一方、各電極の内容組成を、電子導電性材料に対し、少なくとも前記固体電解質膜の形成成分である固体電解質材料を含む混合組成となし、更に、前記固体電解質材料の粒径を、該固体電解質膜の近傍位置から遠ざかる方向に小径から大径へと段階的に変化するように調整したことを特徴としている。

【0016】例えば、燃料極を二層構造となす場合、その具体的構造としては次のように構成される。固体電解質膜上に形成する第1電極層の厚みを $50\mu m$ とし、その部分の内容組成を平均粒子径が $0.05\sim 1.00\mu m$ の小径の固体電解質粉体を含む混合組成とする。なお、この場合の固体電解質の混合比率については、電極と固体電解質膜との接触効果を重視して $50\sim 95\%$ と多めに設定する方が好ましい。

【0017】また、上記第1電極層の上部に形成される第2電極層の厚みを $200\mu m$ とし、その部分の内容組成を平均粒子径が $1.00\sim 50.00\mu m$ の大きい粒径をもつ固体電解質粉体を含む混合組成とする。なお、この場合の固体電解質の混合比率については、電極の導電性を重視して $5\sim 50\%$ と少なめに設定する方が好ましい。

【0018】更に、第1及び第2の各電極層の間に一層以上の電極層を形成する場合にあっては、混合すべき固体電解質粉体の平均粒子径並びにその混合比率を第1及び第2の両電極層における各値の中間の値となるように調整すればよい。燃料極材料として使用される固体電解質材料(粉体)としては、例えば、(ZrO_2) $_{0.9}$ (Y_2O_3) $_{0.1}$ 等の固体電解質膜と同じ材料が使用される。しかし、特にこれに限定されるものではなく、酸素イオン導電性を有し、固体電解質膜と熱膨張性が適合する物質であれば他の材料を使用してもかまわない。

【0019】燃料極材料としては、例えば、還元雰囲気中で安定な CeO_2 と La_2O_3 の固溶体や ThO_2 と Y_2O_3 の固溶体等、酸化セリウム又は酸化トリウムと2価又は3価の金属酸化物との固溶体の他にも、 Bi_2O_3 と Er_2O_3 の固溶体や Sm_2O_3 と SrO の固溶体等、酸化ビスマス又は酸化サマリウムと2価、3価、5価若しくは6価の金属酸化物との固溶体が使用される。

【0020】空気極材料としては、酸化雰囲気中で安定な $SrTiO_3$ や $CaTi_{0.7}Al_{0.3}O_3$ のようなペロブスカイト型酸化物固溶体や、 $Cd_2Nb_2O_7$ のようなパイロクロア型酸化物固溶体等が使用される。なお、上記電極の作製方法としては、スラリーコーティング法、めっき法、各種溶射法等が使用され、他にも粒径を制御できる製膜方法であればいずれの方法を使用することも可能である。

【0021】

【作用】上記構成によれば、固体電解質膜を介して、空気極と燃料極が対向して配され、固体電解質型燃料電池が形成される。また、空気極、燃料極の少なくとも一方の電極構造は、多層構造をなすように形成される。

【0022】更に、各電極は、少なくとも固体電解質膜の形成成分と同じ成分である固体電解質を混合成分として含んで形成される。この場合、混合される固体電解質の粒径は、固体電解質膜の近傍位置から遠ざかる方向に、小径から大径へと段階的に変化するように調整される。なお、かかる固体電解質型燃料電池を運転するには、空気極に空気を、燃料極に燃料ガスを夫々供給して行われる。

【0023】

【実施例】以下、本発明の一実施例を図面に従って具体的に説明する。図1は、本発明にかかる固体電解質型燃料電池(SOFC)の単電池の断面構成を示す説明図である。このSOFC1は全体形状が平板状をなすものであり、その具体的構成については、固体電解質膜2と、それを挟持するように、空気極第一層3及び燃料極第一層5が配され、更に、空気極第一層3に接するように空気極第二層4が、燃料極第一層5に接するように燃料極第二層6が夫々配されている。

【0024】ここで、固体電解質膜2は、 $(ZrO_2)_{0.9}(Y_2O_3)_{0.1}$ を焼成することによって得られたペレットを密に配し、厚さ $200\mu m$ の膜状に形成したものであって、気体を通さない膜となっている。また、空気極第一層3と空気極第二層4とは両者を以てSOFC1の空気極34となすものであって、その作製は次のようにして行われる。まず、平均粒径 $2\mu m$ のペロブスカイト型酸化物、例えば $La_{0.9}Sr_{0.1}MnO_3$ の粉末と平均粒径 $0.5\mu m$ の $(ZrO_2)_{0.9}(Y_2O_3)_{0.1}$ の粉末とを重量比1:1の割合で混合したものにテレピン油を重量比10:3の割合で混合してペースト状となし、これを固体電解質膜2の片側面23に塗布して厚み $20\mu m$ の空気極第一層3を形成する。続いて、その上面30に平均粒径 $2\mu m$ の $La_{0.9}Sr_{0.1}MnO_3$ の粉末と平均粒径 $10\mu m$ の $(ZrO_2)_{0.9}(Y_2O_3)_{0.1}$ の粉末とを重量比9:1の割合で混合したものに同じくテレピン油を重量比10:3の割合で混合してペースト状としたものを塗布し、厚み $80\mu m$ の空気極第二層4を形成する。その後、空气中にて $1100^\circ C$ で4時間処理して固体電解質膜2に焼き付けて合計厚み約 $100\mu m$ の空気極34となす。

【0025】燃料極第一層5と燃料極第二層6とは両者を以てSOFC1の燃料極56となすものであり、その作製は、次のようにして行われる。まず、平均粒径 $3\mu m$ のNi粉末と平均粒径 $0.5\mu m$ の $(ZrO_2)_{0.9}(Y_2O_3)_{0.1}$ の粉末とを重量比1:2の割合で混合したものにテレピン油を重量比10:3の割合で混合してペースト状となし、これを固体電解質膜2のもう一方

の面25に塗布して厚み $20\mu m$ の燃料極第一層5を形成する。続いてその上面50(図面では下面)に、平均粒径 $3\mu m$ のNi粉末と、平均粒径 $10\mu m$ の $(ZrO_2)_{0.9}(Y_2O_3)_{0.1}$ の粉末とを重量比1:1の割合で混合したものに同じくテレピン油を重量比10:3の割合で混合してペースト状としたものを塗布し、厚み $80\mu m$ の燃料極第二層6を形成する。その後、これらの燃料極第一層5並びに燃料極第二層6を乾燥させて合計厚み $100\mu m$ の燃料極56とし、単電池として組み立て、所定の条件にて $1000^\circ C$ 迄昇温して固体電解質膜2に焼き付けられる。

【0026】図2は、本発明にかかる固体電解質型燃料電池の単電池の電極部分の断面構造を示す拡大模式図である。電極101は、固体電解質膜100に接するように形成された第一層102と、第一層102に接するように形成された第二層103とから構成されている。また、第一層102については、粒径の小さい固体電解質粉体104(図中、斜線を施して示す)が電子導電性材料106(図中、斑点を施して示す)と共に混合されており、第二層103については、粒径の大きい固体電解質粉体105(図中、同じく斜線を施して示す)が同じく電子導電性材料106と共に混合されている。

【0027】そして、粒径の小さい固体電解質粉体104が第一層102に混合されたことにより、電極101の固体電解質膜100との密着性が増大し、その結果、熱膨張による剥離が防止される。また、電極反応が起こる三相界面107(図中、電極101の固体電解質膜100との界面近傍において、太線で描いて示す部分)が大きくなって、分極を小さくする。

【0028】一方、第二層103では、粒径の大きい固体電解質粉体105が混合されたことにより、焼結による体積収縮が防止され、長期にわたって気孔108を保持する。従って、このような電極を燃料極及び空気極の両者に適用することにより、電極反応を長期にわたって円滑に且つ、安定に進行させることが可能となる。また、第一層102と第二層103との間に、更に第三の層を形成し、固体電解質粉体の粒径を段階的に変化させても、上記と同様な結果が得られる。

【0029】図3は、図1における固体電解質型燃料電池の、放電試験による出力電圧の経時変化を示すグラフである。なお、図は電流密度を $300mA/cm^2$ として定電流放電を行った場合の、単電池当たりの電圧Vと時間(hr)との関係を示しており、放電特性即ち、電池の寿命特性を示している。グラフからも明らかなように、本発明にかかる電池では、その出力電圧変化(実線で示す)が従来の電池における出力電圧変化(破線で示す)と比較して、濃度過電圧及び活性化過電圧が低減した分だけ、初期の出力電圧において向上されていることが確認できる。また、電極の焼結が抑制されることから、本発明にかかる電池では、全体に、従来のものと比

較して経時変化が少ないことが確認できる。

【0030】なお、以上の実施例においては、燃料極、及び空気極の両電極共に、本発明にかかる電極構成をとったものを示したが、もちろん一方の電極のみをかかると構成にした場合にも同様な効果を期待できるものである。また、電極性能の劣化を防止するために、電極構成材料としてセラミックス粉体の表面を電子導電性物質で被覆した複合粉体を使用し、更に、かかる複合粉体と固体電解質粉体とを混合使用することも大変有効な手段である。図6は電極部分の断面構造の他の実施例を示す模式図であって、固体電解質膜60に接する電極61が、セラミックス粉体62を核とし、これを電子導電性物質63で被覆した複合粉体64と、固体電解質粉体65とが混合されて形成されている状態が示されている。

【0031】ここで、核となるセラミックス粉体62については、固体電解質の他に、固体電解質膜60と熱膨張性が適合し、焼結しにくい物質であればイオン導電性の有無に関わらず使用することができる。また、複合粉体64の作製については、無電解メッキ法、化学蒸着法、微粒子コーティング法、真空蒸着法、スパッタリング法等の方法を使用することができる。

【0032】このようにして形成された電極61によれば、焼結による体積収縮が防止され、気孔が保持されるため、電極反応が起こる三相界面を長期にわたって保持することが可能となる。また、固体電解質粉体65を混合しているため、三相界面が三次元的に拡大して反応が起こり易くなっている。更に、固体電解質膜60と電極61との熱膨張性適合効果は良好となっている。そして、このような電極61を使用したSOFCに対して放電試験を行った結果については、図3に示したと略同様な結果が得られている。従って、セラミックス粉体を電子導電性物質で被覆してなる複合粉体を電極材料として使用することにより、電極反応を円滑に進行させ、しかも、その長期安定性に富む電極を得ることができるようになる。

【0033】次に、電池性能を向上させるために、固体電解質型燃料電池の隔壁部となる固体電解質膜として、金属と固体電解質を混合してなるサーメットを使用することもできる。この場合、サーメットを構成する金属としては、電極反応の触媒性に優れたニッケル、コバルト、鉄、銅、白金、或いはパラジウムが使用される。そして、サーメットを構成する固体電解質については、酸素イオン導電性を有するものとして、例えば、 ZrO_2 と Y_2O_3 との固溶体等、酸化ジルコニウムと2価または3価の金属酸化物とからなる固溶体、 CeO_2 と La_2O_3 との固溶体や、 ThO_2 と Y_2O_3 の固溶体等、酸化セリウムまたは酸化トリウムと2価または3価の金属酸化物とからなる固溶体、 Bi_2O_3 と Er_2O_3 との固溶体や Sm_2O_3 と SrO との固溶体等、酸化ビスマスまたは酸化サマリウムと2価、3価、5価もしくは

6価の金属酸化物とからなる固溶体、 $SrTiO_3$ や $CaTi_{0.7}Al_{0.3}O_3$ 等のペロブスカイト型酸化物固溶体、 $Cd_2Nb_2O_7$ のようなパイロクロア型酸化物固溶体などが使用される。

【0034】また、水素イオン導電性を有するものとしては、例えば、 $SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_3-\alpha$ (α は酸素欠損数)や $SrCe_{0.9}Sc_{0.1}O_3-\alpha$ などの $SrCeO_3$ 系ペロブスカイト型酸化物固溶体、 $BaCe_{0.9}Nb_{0.1}O_3-\alpha$ や $BaCe_{0.9}La_{0.1}O_3-\alpha$ などの $BaCeO_3$ 系ペロブスカイト型酸化物固溶体などが使用されるが、これらに限定されるものではない。

【0035】隔壁部の作製については、スラリーコーティング法、メッキ法、各種溶射法、PVD、CVD等が使用できるが、その他の製膜方法を使用しても差し支えない。また、固体電解質の緻密化のために、必要に応じて高温処理することが好ましい。更に、サーメット中における固体電解質の含有量については、70%以上とすることが好ましい。このようにすることによって、金属成分の短絡が防止され、電池電圧の低下を招くことがなくなるのである。

【0036】以上のようなサーメットを隔壁として使用すれば、固体電解質が複雑に連結し、電極・固体電解質界面の反応有効面積を大きくすることが可能である。特に、サーメット中の金属として白金などの酸化されにくい金属を用いた場合には、これが燃料極、空気極における反応触媒として働くため、電池性能を一層向上させることができる。また、ニッケルなどの空気極側で酸化されるような金属を用いた場合においても、これが燃料極に対しては反応触媒として働き、空気極に対してはその酸化物が固体電解質の強度を保つ支持体として働くので、電池性能及び強度を一段と向上させることができる。しかも、隔壁部全体の厚みに対して占める平均的な固体電解質の厚みを小さくすることができるため、電池のオーム損を小さくすることも可能である。

【0037】図7は、隔壁部に上述したような特徴をもつ固体電解質型燃料電池の単電池の断面構造を示す模式図である。この燃料電池の隔壁部70はサーメットとして形成されている。即ち、酸素イオン導電体である(ZrO_2)_{0.9}(Y_2O_3)_{0.1}の粉末とNi粉末を9:1の重量比で混合したものを用い、空気中における焼成によって厚さ200 μm の気体を通さない緻密なベレットを作製する。このとき、Ni部分は酸化されてNiO(図中、番号73で示す黒く塗り潰した粒子のこと)となっており、固体電解質部分72(図中、斜線を施して示す)の支持体として働くが、単電池に組み立てた後1000℃まで昇温し燃料ガスを供給することによって燃料極側のNiOは還元されてNi(図中、番号71で示す斑点を施した粒子のこと)となり、反応触媒として働く。

【0038】次に、この隔壁部70の片面にペロブスカ

イト型酸化物である $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ 粉末と $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.1}$ 粉末を重量比4:1で混合し、更に、この混合物にテレピン油を重量比10:3で混入したペーストを塗布し、空气中にて1100℃で4時間焼き付けて空気極74とした。続いて、Ni粉末と $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.1}$ 粉末を重量比2:1で混合し、更に、この混合物にテレピン油を重量比10:3で混入したペーストを、隔壁部70のもう一方の面に塗布し、空气中で1000℃まで昇温して焼き付け、燃料極75とした。

【0039】図8は、図7に示す固体電解質型燃料電池の単電池における、放電試験による電流-電圧の関係を示すグラフである。従来の電池（その特性を破線をもって示す）と比較して、隔壁部を改良した本電池（その特性を実線をもって示す）は、活性化過電圧及びオーム損が低減した分、その特性の向上が計れたものと考えられる。また、測定の結果から、起電力が略理論値であったことから、隔壁部におけるNiの短絡は起こらなかったものと考えられる。

【0040】図9は、隔壁部構造の他の実施例を示す模式図である。図で示すように、この隔壁部90は、燃料極94側にサームット膜91が、空気極93側に固体電解質膜92が配されるように各膜91、92が積重されて形成されている。サームット膜91としては、酸素イオン導電体である $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.1}$ 粉末とNi粉末を9:1の重量比で混合したものが使用され、空气中における焼成によって厚さ150μmの気体を通さない緻密なペレットを形成した。

【0041】次に、このサームット膜91の片面に $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.1}$ 粉末をプラズマ溶射し、厚さ50μmの固体電解質膜92を形成し、サームット膜91と積重して隔壁部90とした。そして、隔壁部90の両面に図7で示したと同様にして空気極93と燃料極94を形成して単電池となした。この単電池に対しても図8と同様に、放電試験を行ったところ、略同様な結果が得られた。

【0042】なお、各膜の積重方法として、固体電解質膜92の両面にサームット膜91を配置しても差し支えない。但し、この場合の固体電解質膜92の厚みについては、固体電解質膜のみを隔壁としていた従来の場合よりも小さく形成される。そして、そのために生じる強度の低下及びガスリークの問題については、隣接するサームット膜91によってカバーすることができる。また、サームット膜91中における固体電解質部分については、緻密な膜を形成し、金属成分の短絡を防止する必要があるため、その含有量を70%以上にするのが好ましい。

【0043】以上のような隔壁部の構造をとる場合、強度の高い、ガスリークの起こらない隔壁が得られ、しかも電池抵抗を小さくすることができる。また、先に説明

したように金属と固体電解質が混合されたサームット膜においては、固体電解質部分が複雑に連結し、電極・固体電解質界面の反応有効面積が大きくなり、特にサームット中の金属として白金などの酸化されにくい金属を使用した場合においては燃料極、空気極の両極の反応触媒として働くため、より電池性能を向上させる。また、ニッケルなどの様に空気極側で酸化されるような金属を用いた場合においては、燃料側の反応触媒として働くため、電池性能を向上すると同時に電池の強度を向上させることも可能である。

【0044】

【発明の効果】以上の本発明によれば、固体電解質型燃料電池の高温での長期運転に際し、電極と固体電解質膜との良好な密着性が保持され、更に、電極中の気孔を減少させずに保持することが可能となる。また、電極の組成成分の凝集が抑制されることから、電池を運転することによって、そのオーム損を増大させることもなくなる。

【0045】従って、電極反応性を格段に向上させ、高温長期運転に対しても極めて安定であり、且つ、強度的にも十分満足のゆく固体電解質型燃料電池を得ることが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明にかかる固体電解質型燃料電池の単電池の断面構成を示す説明図である。

【図2】同じく、本発明にかかる固体電解質型燃料電池の単電池の電極部分の断面構造を示す拡大模式図である。

【図3】図1における固体電解質型燃料電池の放電試験による出力電圧の経時変化を示すグラフである。

【図4】従来の固体電解質型燃料電池の単電池の断面構造を示す模式図である。

【図5】同じく、従来の固体電解質型燃料電池を長期運転した後の単電池の断面状態を示す模式図である。

【図6】電極部分の断面構造の他の実施例を示す模式図である。

【図7】隔壁部に特徴をもつ固体電解質型燃料電池の単電池の断面構造を示す模式図である。

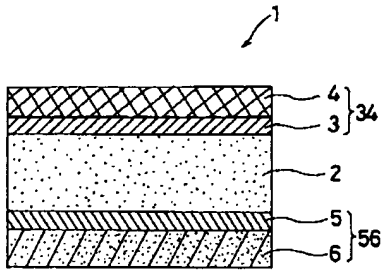
【図8】図7に示す固体電解質型燃料電池の単電池における放電試験による電流-電圧の関係を示すグラフである。

【図9】隔壁部の構造の他の実施例を示す模式図である。

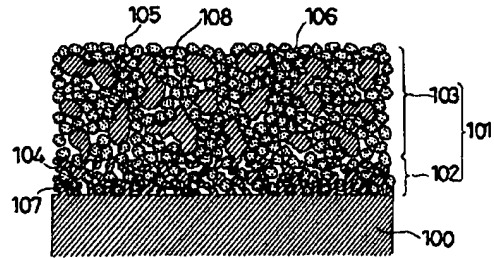
【符号の説明】

- 1 固体電解質型燃料電池
- 2 固体電解質膜
- 3 空気極第一層
- 4 空気極第二層
- 5 燃料極第一層
- 6 燃料極第二層

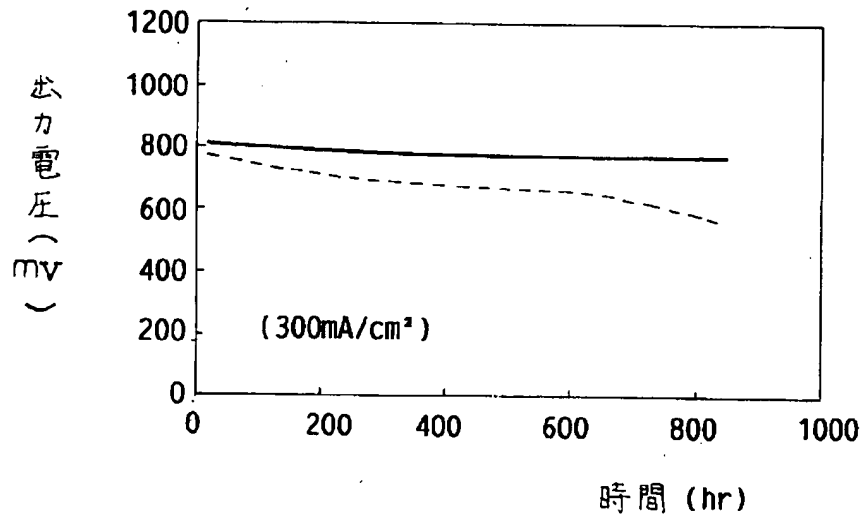
【図1】



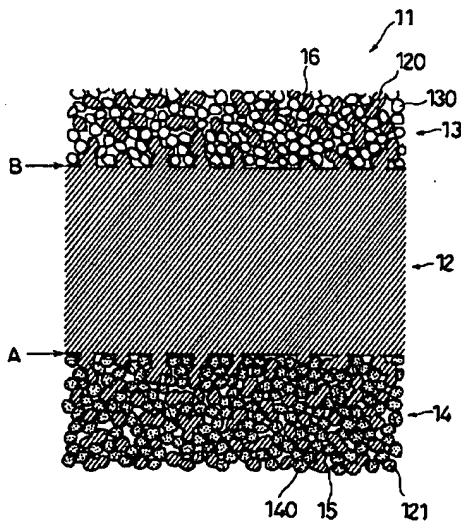
【図2】



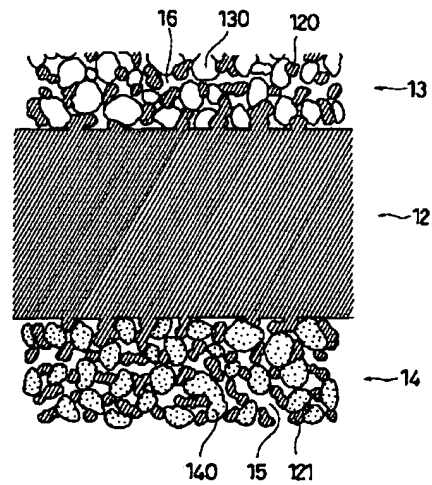
【図3】



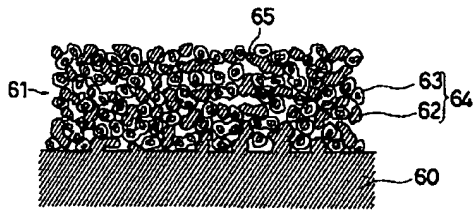
【図4】



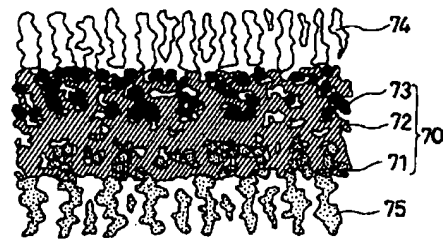
【図5】



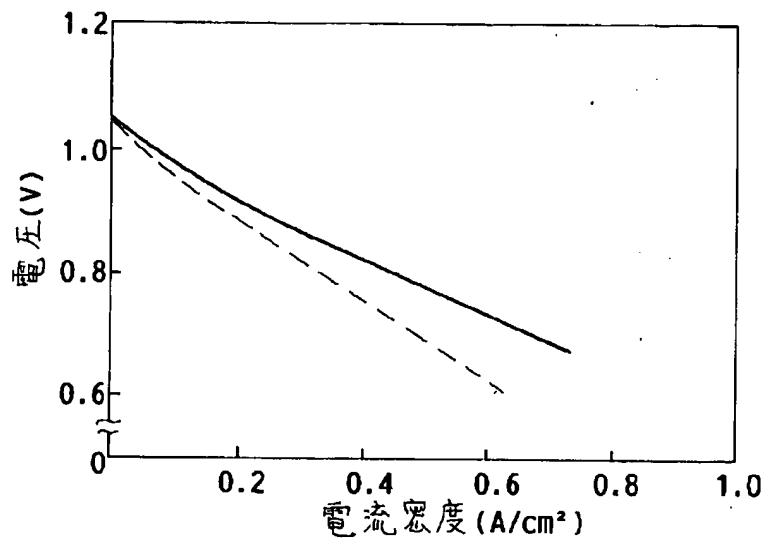
【図6】



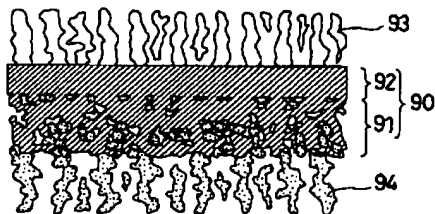
【図7】



【図8】



【図9】



【手続補正書】

【提出日】平成4年1月23日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0004

【補正方法】変更

【補正内容】

【0004】 ここで、燃料極14に対しては燃料ガス

(H_2 、 CO 等)が供給され、燃料極14内の気孔15を通過して固体電解質膜12との界面Aの近傍に達する。また、空気極13に対しては空気が供給され、空気極13内の気孔16を通過して固体電解質膜12との界面Bの近傍に達する。そして、この界面B近傍部分にて、空気に含まれている酸素が酸素イオンとなり、更に、この酸素イオンが固体電解質膜12内を拡散移動し

て、界面A近傍に達する。この時、界面A近傍では、燃料ガスと酸素イオンが反応して反応生成物（ H_2O 、 CO_2 等）が生成される。ここで、固体電解質膜12は、酸素イオンを燃料極14まで移動させる媒体となっていると共に、燃料ガスと空気（酸化剤ガス）とが直接接触しないようにするための隔壁にもなっている。

【手続補正2】

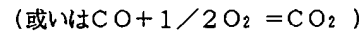
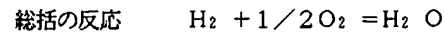
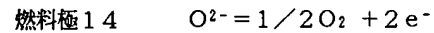
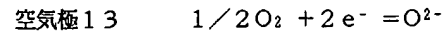
【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0005

【補正方法】変更

【補正内容】

【0005】以上の電極反応を化学反応式で示すと、下記ようになる。



このような電極反応は、燃料と空気が供給される限り半永久的に継続される筈であるが、高温での長期にわたる運転によって、各電極13、14を構成する電子導電性材料130、140が焼結するため、電極内における構成材料間の剥離現象を招くと共に、気孔15、16の減少を招くことにもなりかねない。その結果、電極反応が円滑に進行しなくなってしまうのである。図5は、そのような状態を示すものであり、従来のSOFCを長期運転した後の単電池の断面状態を示す模式図である。

【手続補正書】

【提出日】平成4年1月23日

【手続補正1】

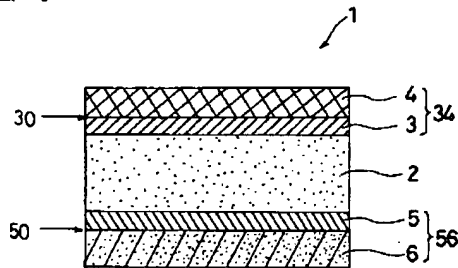
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図1

【補正方法】変更

【補正内容】

【図1】



【手続補正2】

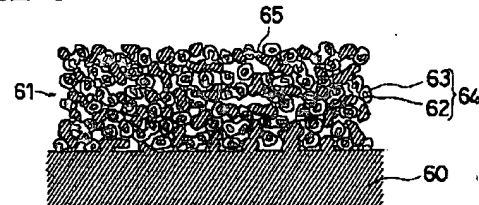
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図6

【補正方法】変更

【補正内容】

【図6】



フロントページの続き

(72)発明者 秋山 幸徳
守口市京阪本通2丁目18番地 三洋電機株式会社内

(72)発明者 村上 修三
守口市京阪本通2丁目18番地 三洋電機株式会社内

(72)発明者 齋藤 俊彦
守口市京阪本通2丁目18番地 三洋電機株式会社内

(72)発明者 古川 修弘
守口市京阪本通2丁目18番地 三洋電機株式会社内